

EFFETTO DELLO SPESSORE SULLA RESISTENZA AD USURA E CORROSIONE DI RIVESTIMENTI WC-CO₂CR DEPOSITATI SU LEGA DI AL TRAMITE TERMOSPRUZZATURA HVOF

G. Bolelli, E. Gualtieri, L. Lusvarghi, S. Valeri

Si sono esaminati gli effetti dello spessore e della presenza/assenza di un sottile bond coat in Ni sulla resistenza ad usura e a corrosione di rivestimenti in materiale cermet WC-CoCr, depositati tramite termospruzzatura HVOF su piastre in lega di alluminio AA 6082T6. Riporti con quattro diversi spessori, compresi nell'intervallo 50 µm – 150 µm, sono stati prodotti eseguendo, rispettivamente, un totale di 2, 3, 4 e 5 scansioni consecutive della torcia davanti al substrato. All'aumentare del numero di scansioni, la porosità del rivestimento cermet (sia con, sia senza bond coat) diminuisce; il cambiamento più sensibile si verifica fra i riporti depositati con 2 e 3 passaggi della torcia. Per spiegare questo fenomeno, si sono analizzati i meccanismi di deposizione di singole lamelle di WC-CoCr, esaminandole con tecnica Focused Ion Beam (FIB). All'aumento di densità del rivestimento corrispondono un incremento di microdurezza, un miglioramento della resistenza all'usura per strisciamento (misurata mediante test ball-on-disk) ed una maggior protezione del substrato contro la corrosione (valutata mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica e monitoraggio del potenziale di libera corrosione). Rispetto a strati anodizzati, prodotti sulle stesse piastre, tutti riporti WC-CoCr (indipendentemente dallo spessore) sono molto più resistenti ad usura ma meno protettivi contro la corrosione del substrato.

PAROLE CHIAVE: termospruzzatura high-velocity oxygen-fuel (hvo), rivestimenti cermet, test ball-on-disk, resistenza a corrosione, test di impatto ciclico.

INTRODUZIONE

Le leghe leggere, fra cui le leghe di alluminio, sono contraddistinte da peculiari caratteristiche, come la bassa densità, l'elevata resistenza meccanica specifica e l'elevata rigidità specifica [1], grazie alle quali trovano crescente diffusione industriale, sia nel settore automobilistico ed aeronautico, sia in svariati altri ambiti (un esempio è la produzione di stampi per la formatura di materie plastiche [2,3]). Il principale limite delle leghe di alluminio è la loro scarsa resistenza ad usura [3-5], che rende necessario il ricorso a rivestimenti e/o trattamenti di superficie qualora un componente debba sostenere sollecitazioni tribologiche

che: lo studio di rivestimenti protettivi per le leghe di alluminio è quindi un argomento di notevole interesse tecnologico.

I processi di anodizzazione sono sicuramente i più diffusi fra i trattamenti di superficie delle leghe di alluminio: essi consentono l'accrescimento di strati a base di Al₂O₃ (contenenti una certa quantità di idrossidi ed altri composti) con spessori normalmente compresi fra 10 µm e 50 µm [6,7]. Normalmente, questi processi sono condotti in bagni di acido solforico o cromatico a temperature di circa 50°C, e determinano la formazione di un sottile strato barriera, denso e protettivo contro la corrosione, sopra il quale cresce uno strato di ossido con numerosissimi pori colonnari di ridotte dimensioni, che vengono generalmente sigillati per conferire al riporto anodizzato una maggior protettività. Nei trattamenti di sigillatura, una parte dell'Al₂O₃ viene disciolta, facendo poi riprecipitare idrossidi di Al all'interno dei pori. Ciò migliora sensibilmente la protettività dello strato anodizzato contro la corrosione, ma ne riduce la durezza e la resistenza ad usura. Strati di ossido più duri e adeguatamente densi sono prodotti con trattamenti di anodizzazione dura, eseguiti in bagni a base di acido solforico mantenuti a bassa temperatura (≤5°C); tali strati non necessitano di sigillatura e possiedono una miglior resistenza ad usura [6,7].

Giovanni Bolelli*, Luca Lusvarghi

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente,
Università di Modena e Reggio Emilia,
Via Vignolese 905, 41100 Modena (MO)

Enrico Gualtieri, Sergio Valeri

Dipartimento di Fisica, Università di Modena e Reggio Emilia, Via
Campi 213/a, 41100 Modena (MO)

* Corresponding author: Tel.: 059 2056281; Fax: 059 2056243; e-mail:
giovanni.bolelli@unimore.it

Nonostante gli strati anodizzati offrano buone caratteristiche anti-corrosione ed anti-usura, hanno anche diversi svantaggi: innanzitutto, essendo strati puramente ceramici, sono intrinsecamente fragili; inoltre, elevati spessori ($> 50 \mu\text{m}$) sono difficili da ottenere e richiedono tempi lunghi (svariate ore), soprattutto nel caso dei processi di anodizzazione dura; l'anodizzazione richiede un'accurata preparazione della superficie del substrato (lucidatura, etching ed accurata pulitura), che aumenta i tempi ed i costi del trattamento [6]; infine, le caratteristiche dello strato anodizzato dipendono dalla composizione della lega trattata. In particolare, determinate composizioni causano la formazione di strati con caratteristiche abbastanza scadenti [6-8].

È pertanto necessario individuare rivestimenti alternativi, che non soffrano dei limiti dei processi di anodizzazione e che possano quindi sostituirli vantaggiosamente in alcune applicazioni. La termospruzzatura, in particolare, è già utilizzata industrialmente per produrre riporti anti-usura ed anti-corrosione ad elevate prestazioni su un'ampia gamma di componenti. Rispetto ai sopraccitati limiti dei processi di anodizzazione, le tecniche di termospruzzatura sono molto meno sensibili alla natura del substrato, non richiedono una preparazione altrettanto accurata della superficie (sgrassaggio e sabbatura sono, in genere, le uniche operazioni necessarie), depositano spessori $> 100 \mu\text{m}$ in tempi abbastanza ridotti e sono molto flessibili nella scelta del materiale da rivestimento [9-11]. È quindi possibile impiegare materiali come i cermet (WC-Co , WC-CoCr , $\text{Cr}_x\text{C}_y\text{-NiCr}$, ecc...), che offrono una buona combinazione fra elevata durezza e buona tenacità a frattura, superando così la fragilità degli strati anodizzati, puramente ceramici [12-17]. Rivestimenti cermet particolarmente densi, con elevata coesione, buona adesione al substrato e ridotta alterazione termica, in particolare, possono essere prodotti con la tecnica di termospruzzatura HVOF (High Velocity Oxygen-Fuel flame spraying): tali rivestimenti hanno eccellente resistenza ad usura [13-16] ed anche buona resistenza a corrosione, soprattutto quando la matrice metallica sia una lega resistente a corrosione (come le leghe NiCr e CoCr) [16, 18-20]. Essi sono pertanto già impiegati per la protezione di componenti in acciaio e sono anche ritenuti una delle alternative tecnicamente più vantaggiose alla cromatura galvanica [13,14,16,18].

Poiché la natura del substrato, come già anticipato, ha un'influenza limitata sulle caratteristiche del rivestimento [3], è logico ritenere che riporti cermet HVOF possano offrire buona protezione anche a componenti in alluminio: i lavori di letteratura riguardanti quest'argomento sono tuttavia abbastanza recenti e non molto numerosi [1,3,4,21,22]. In particolare, in questi studi non è ancora stato esplicitamente considerato l'effetto dello spessore del riporto cermet sulla sua resistenza ad usura e a corrosione: questo è un aspetto di notevole importanza, poiché, se su un substrato a bassa durezza (come sono le leghe di alluminio) viene depositato un rivestimento molto più duro ma troppo sottile, incapace di sostenere interamente la distribuzione di sforzi di contatto prodotta in esercizio, il substrato, sul quale viene scaricata parte di questi sforzi, potrebbe snervare e deformarsi plasticamente, provocando la rottura del rivestimento o dell'interfaccia rivestimento/substrato [23,24]. Inoltre, un rivestimento termospruzzato con spessore molto basso può facilmente contenere porosità interconnessa, che ne compromette la protettività contro la corrosione del substrato. Tuttavia, depositare rivestimenti termospruzzati a basso spessore è vantaggioso economicamente, poiché si riducono sia i tempi di produzione, sia i consumi di gas e di polveri. È quindi necessario individuare il giusto compromesso.

Lo scopo del presente lavoro è perciò la determinazione dell'ef-

fetto dello spessore sulle caratteristiche microstrutturali e micro-mechaniche, sul comportamento tribologico e sulla resistenza a corrosione di rivestimenti WC-CoCr , depositati tramite termospruzzatura HVOF su substrati in lega di Al. Quattro diversi spessori sono stati depositati eseguendo un diverso numero di scansioni della torcia di fronte al substrato (da 2 a 5). Si è inoltre considerato l'effetto di un sottile bond coat di Ni, preventivamente depositato sul substrato con una singola passata di torcia HVOF. Come termine di paragone, si è valutata la resistenza ad usura e a corrosione di due strati anodizzati, prodotti sulla stessa lega di Al: un'anodizzazione protettiva, prodotta con un processo convenzionale in bagno di acido solforico e sigillata in una soluzione acquosa contenente ioni Ni^{2+} ed F^- , e un'anodizzazione dura, prodotta mediante il processo a bassa temperatura.

MATERIALI E METODI

Su piastre in lega di alluminio AA 6082T6 di dimensioni ($80 \times 80 \times 8$) mm^3 sono stati prodotti, mediante termospruzzatura HVOF (torcia Praxair-Tafa JP5000 montata su un robot industriale), rivestimenti in materiale cermet WC-10\%Co-4\%Cr , ottenuti a partire da polveri commercialmente disponibili (Praxair 1350VM, distribuzione granulometrica nominale $-45+15 \mu\text{m}$). Quattro diversi spessori sono stati ottenuti eseguendo, rispettivamente, 2, 3, 4 e 5 scansioni complete della torcia davanti al substrato. Su metà delle piastre è stato preventivamente applicato, con una singola scansione della stessa torcia HVOF, un bond coat in Ni (polvere: Praxair 1166F, distribuzione granulometrica nominale $-53+20 \mu\text{m}$). I parametri di deposizione del riporto cermet e del bond coat in Ni sono riportati in Tab. 1. Le piastre sono state sabbiate con allumina (dimensione media $500 \mu\text{m}$) prima della spruzzatura.

Con gli stessi parametri indicati in Tab. 1, ma con una velocità trasversale del robot più elevata, sono stati depositate lamelle singole di WC-CoCr su piastre lappate in lega di Al e in acciaio al C.

Come termine di paragone, sono state prodotte, sulle stesse piastre in lega AA 6082T6, due differenti tipologie di strati anodizzati; le piastre sono state lucidate fino a $\text{Ra} \approx 0.02 \mu\text{m}$ prima del trattamento. La prima tipologia è stata ottenuta con il processo convenzionale in bagno di acido solforico a 50°C , seguito da un trattamento di sigillatura in una soluzione acquosa contenente Ni^{2+} ed F^- ; la seconda con il processo di anodizzazione dura, in un bagno a base di acido solforico a 2°C . I due processi di anodizzazione sono stati effettuati in un impianto industriale, con parametri di processo confidenziali.

Le fasi presenti nei riporti cermet HVOF sono state caratterizzate mediante diffrazione di raggi X (diffrattometro X'Pert Pro, PANalytical, Almelo, NL), con radiazione $\text{Cu K}\alpha 1$. La microstruttura è stata caratterizzata mediante osservazione SEM (XL30, FEI, Eindhoven, NL) delle sezioni trasversali, inglobate in resina e lappate con carte abrasive a base SiC (fino a 2500 mesh) e con sospensioni di diamante policristallino (fino a $0.5 \mu\text{m}$). La porosità dei rivestimenti è stata valutata tramite analisi d'immagine (ImageJ versione 1.37) su 5 micrografie SEM a 1000 ingrandimenti. Sulle stesse sezioni trasversali è stata misurata la microdurezza Vickers dei riporti cermet (Micro-Combi Tester, CSM Instruments, Peseux, CH), con un carico di indentazione di 1 N (20 indentazioni per campione).

La resistenza ad usura per strisciamento a secco dei rivestimenti è stata valutata mediante test ball-on-disk, (High-Temperature Pin-on-Disk Tribometer, CSM Instruments), con sfere in WC-6\%Co sinterizzato di diametro 3 mm. Le condizioni di prova prevedono un carico normale di 10 N, una velocità relativa

	WC-10%Co-4%Cr	Ni
Lunghezza del barrel (mm)	152.4	101.6
Portata di O ₂ (scfh)	1850	1800
Portata di Kerosene (gph)	6	5.1
Portata di gas vettore (slpm)	11	10
Velocità di rotazione del piatto alimentazione polveri (rpm)	330	270
Distanza di spruzzatura (mm)	380	355
Pressione di combustione (psi)	98	91
Velocità trasversale del robot (mm/s)	500	500

▲
Tab. 1

Parametri di spruzzatura HVOF.

HVOF deposition parameters.

di strisciamento di 0.20 m/s ed una distanza complessiva di 5000 m. Le prove sono state effettuate ad una temperatura di (21±2)°C col (56±2)% di umidità relativa. I rivestimenti cermet sono stati lucidati fino a Ra ≈ 0.02 μm con carte abrasive diamantate e lavati in acetone con bagno ad ultrasuoni prima della prova. Lo stesso test ball-on-disk è stato effettuato sui riporti anodizzati, per confronto. Il tasso di usura di tutti i rivestimenti è stato valutato mediante profilometria ottica confocale (Conscan Profilometer, CSM Instruments) ed il tasso di usura delle sfere è stato determinato misurando il diametro dell'impronta circolare prodottasi al termine della prova. Le tracce di usura dei rivestimenti sono inoltre state osservate mediante microscopia elettronica a scansione.

Sui rivestimenti cermet e sugli strati anodizzati sono inoltre stati effettuati test di resistenza all'impatto ciclico contro una biglia di acciaio C100KU (temprato e disteso a 200°C) di diametro 39 mm, collegata ad un peso complessivo di 12 N. L'altezza di caduta è di 90 mm, la frequenza di impatto è 3 Hz. Sono state eseguite prove a 1000 impatti. Le superfici dei rivestimenti sono state ispezionate mediante SEM.

Per meglio esaminare i meccanismi di deposizione delle polveri cermet termospruzzate, le lamelle singole raccolte su substrati lucidati in acciaio e in alluminio sono state osservate tramite SEM e sezionate in-situ con tecnica Focused Ion Beam (FIB), usando una macchina equipaggiata con una colonna FEG-SEM ad alta risoluzione ed una colonna FIB (Strata™ DB235, FEI).

Il comportamento a corrosione dei rivestimenti WC-CoCr e degli strati anodizzati è stato valutato a temperatura ambiente, a contatto con una soluzione acquosa di NaCl al 3.5% in peso. Sono state effettuate prove di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e prove di monitoraggio del potenziale di circuito aperto (OCP). Per le prove di spettroscopia di impedenza elettrochimica, si è utilizzata una cella elettrochimica a tre elettrodi (EG&G K0235 flat cell) in cui il campione (elettrodo di lavoro) è premuto contro una guarnizione in teflon che lascia esposta una superficie di 1 cm², il contro elettrodo è una griglia di Pt e l'elettrodo di riferimento è un elettrodo ad Ag/AgCl/KCl(sat.). Le prove di EIS sono state effettuate con un potenziostato-galvanostato Ametek Versastat 3 (Princeton Applied Research, UK), nell'intervallo di frequenza 100 kHz - 3 mHz (8 punti/decade), imponendo una variazione del potenziale di ±10 mV rispetto al potenziale di riposo per i rivestimenti cermet e di ±100 mV per gli strati

anodizzati. Le prove sono state fatte cominciare dopo 30 minuti di libera corrosione, per consentire la completa impregnazione del rivestimento da parte della soluzione di prova. Gli spettri di impedenza sono stati fittati con il software Frequency Response Analyser (Eco Chemie B.V., Utrecht, NL). Il potenziale di circuito aperto (OCP), misurato rispetto ad un elettrodo ad Ag/AgCl, è stato monitorato per un periodo di 1 settimana. Sulla superficie dei rivestimenti è stato incollato, con un adesivo siliconico, un barattolo di plastica che lascia una superficie esposta di circa 7 cm², riempito con 200 cm³ della soluzione di NaCl al 3.5%. Al termine della prova, i campioni sono stati osservati mediante microscopia elettronica a scansione ambientale (ESEM, Quanta 200, FEI), e la composizione chimica della soluzione è stata determinata mediante spettrometria di emissione plasma (ICP-AES, Liberty 500, Varian, Palo Alto, CA, USA), per determinare il rilascio di Al: i risultati sono espressi come massa di Al rilasciato per unità di superficie esposta del campione (in μg/cm²).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Caratterizzazione microstrutturale, micromeccanica e tribologica

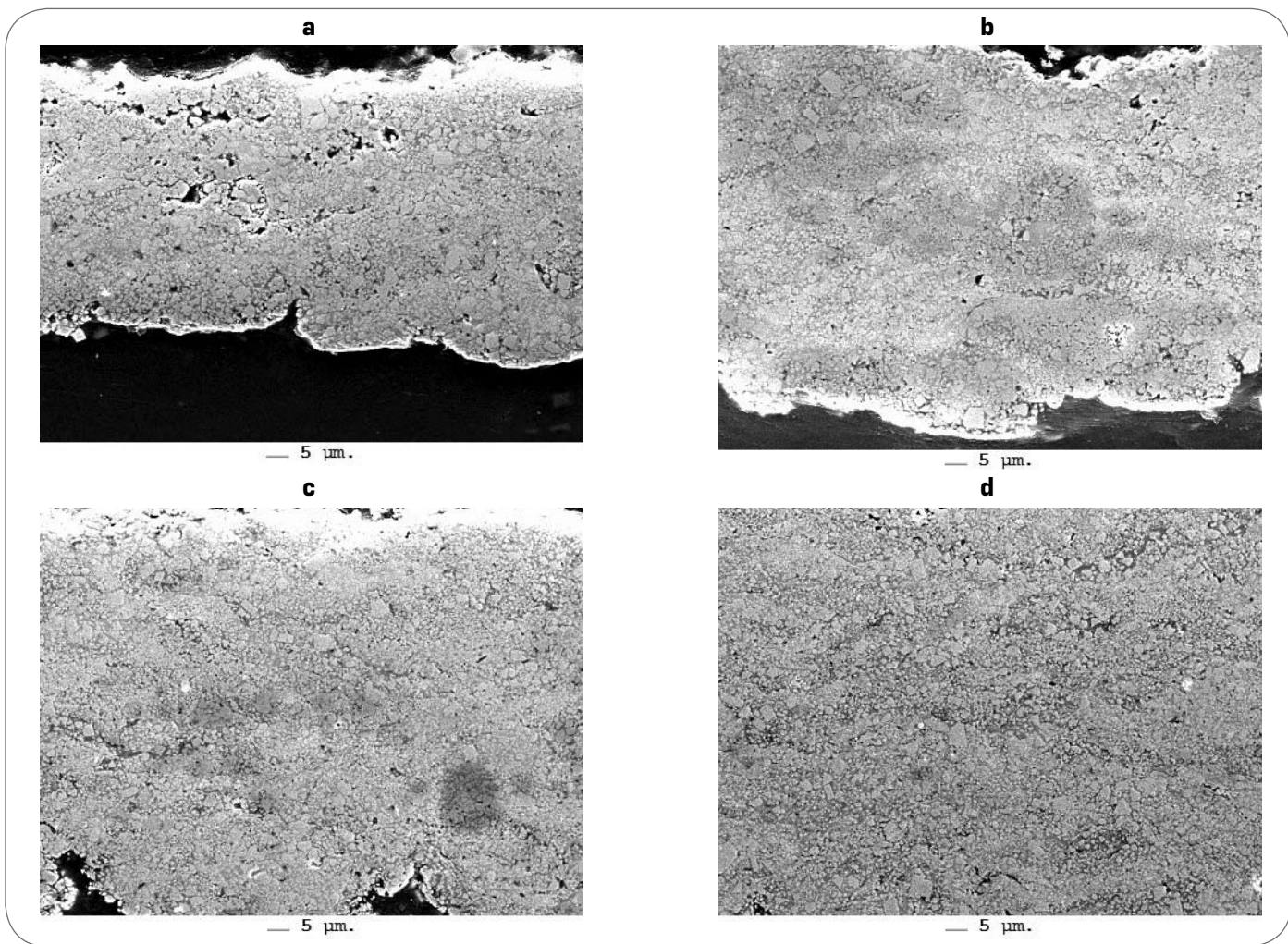
Le micrografie SEM (Fig. 1) mostrano una diminuzione della porosità al crescere dello spessore del rivestimento, come confermato anche dai risultati quantitativi ottenuti dall'analisi d'immagine (Tab. 2). La variazione più importante si riscontra fra i rivestimenti depositati con 2 e con 3 scansioni della torcia HVOF. L'effetto della presenza o assenza del bond coat di Ni è invece molto meno significativo: solo il rivestimento cermet depositato con 2 scansioni della torcia risulta leggermente meno

Rivestimento	Porosità (%)	Spessore (μm)
2 scansioni	3.2 ± 1.1	58.6 ± 9.6
3 scansioni	1.5 ± 0.8	79.2 ± 10.2
4 scansioni	0.8 ± 0.2	104.4 ± 12.0
5 scansioni	0.5 ± 0.2	136.8 ± 10.9
2 scansioni + bond coat	2.7 ± 1.1	47.5 ± 9.4
3 scansioni + bond coat	2.6 ± 0.9	74.2 ± 8.0
4 scansioni + bond coat	0.7 ± 0.2	104.3 ± 11.6
5 scansioni + bond coat	0.4 ± 0.2	124.7 ± 11.7

▲
Tab. 2

Spessori e porosità dei rivestimenti WC-CoCr depositati con diverso numero di scansioni della torcia HVOF, con e senza bond coat in Ni.

Porosity and thickness of the WC-CoCr coatings deposited using different numbers of torch scans, with and without Ni bond coat.



▲
Fig. 1

Micrografie SEM (1000X) delle sezioni trasversali dei rivestimenti depositati con 2 (a), 3 (b), 4 (c) e 5 (d) scansioni della torcia.

SEM micrographs (1000X) of the cross-sections of the coatings deposited with 2 (a), 3 (b), 4 (c) e 5 (d) torch scans.

poroso quando depositato sul bond coat.

Per poter spiegare questo comportamento, si sono esaminate le lamelle singole di WC-CoCr depositate su substrato lappato in lega di Al ed in acciaio al C. L'impatto delle particelle semisolidi di WC-CoCr (grani di WC solidi in una matrice metallica fusa) causa elevate pressioni impulsive sul substrato [30]: tali pressioni sono sufficienti a deformare plasticamente substrati a bassa durezza, come una lega di alluminio (Fig. 2a). Analoga deformazione è stata osservata anche in precedenti studi relativi all'impatto di particelle termospruzzate con tecnica HVOF od HVOF su substrati a bassa durezza [21,25]. A causa di tale deformazione, le particelle di cermet penetrano al di sotto della superficie del substrato in Al: ciò determina un'eccellente adesione all'interfaccia tra la singola particella e il substrato, ma impedisce il completo appiattimento per scorrimento viscoso della particella semisolidi, al cui interno rimangono perciò piccole difettosità (Fig. 2a). Tale meccanismo spiega perché i primi strati depositati per termospruzzatura HVOF su un substrato in lega di Al risultino più porosi.

La deposizione di nuovi strati riduce tale porosità per due motivi. Innanzitutto, l'impatto di nuove particelle di cermet esercita, sugli strati già depositati, un'azione di pallinatura, a causa delle

sopracitate pressioni di contatto [26]: in letteratura, tale fenomeno di pallinatura è ben documentato, e ne sono stati evidenziati gli effetti sulla microstruttura ed anche sulle tensioni residue del rivestimento [27-29]. Ciò spiega perché la porosità degli strati sottostanti diminuisca con nuove scansioni della torcia. In secondo luogo, le particelle depositate sugli strati di WC-CoCr già presenti incontrano una superficie molto più dura rispetto alle prime particelle, spruzzate direttamente sulla superficie dell'Al, perciò il loro meccanismo di deposizione è significativamente differente. Le particelle singole di WC-CoCr spruzzate su acciaio, una superficie anch'essa più dura dell'alluminio, sono infatti ben appiattite su un substrato scarsamente deformato (Fig. 2b), perciò non contengono le difettosità precedentemente osservate in Fig. 2a. Analogamente, quindi, si può ritenere che le particelle di WC-CoCr che impattano su strati già depositati possano appiattirsi più facilmente e contengano meno porosità rispetto a quelle spruzzate nelle prime passate. Pertanto, all'aumentare del numero di scansioni della torcia, la porosità del rivestimento cermet diminuisce non solo per la pallinatura subita dagli strati sottostanti, ma anche perché i nuovi strati sono intrinsecamente meno difettosi dei primi. È chiaro che entrambi i meccanismi di densificazione (pallinatura degli strati sottostanti e differente

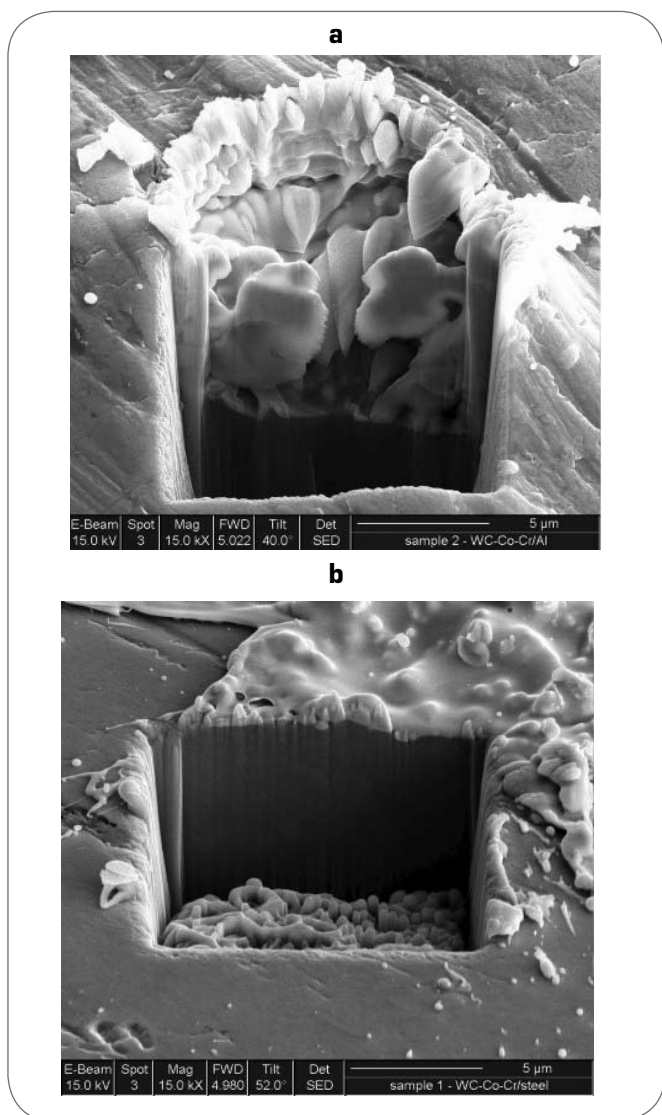


Fig. 2 *Sezioni FIB delle lamelle singole depositate su substrati lappati in lega di Al (a) e in acciaio al C (b). FIB section of single splats deposited on polished Al (a) and steel (b) surfaces.*

meccanismo di deposizione delle nuove particelle) hanno il massimo effetto quando il numero di scansioni della torcia è ancora basso, cosicché le maggiori differenze si producono fra i riporti cermet depositati con 2 e con 3 scansioni della torcia, mentre diventano meno rilevanti su rivestimenti già densificati da diverse scansioni precedenti della torcia. Un miglior appiattimento delle lamelle depositate su substrati più duri può spiegare anche il motivo per cui la porosità del rivestimento cermet depositato con due scansioni sul bond coat in Ni sia leggermente inferiore a quella del rivestimento depositato direttamente sul supporto in lega di Al; tuttavia, l'effetto di densificazione e riduzione di porosità dei riporti cermet al crescere del numero di scansioni della torcia è decisamente preponderante rispetto all'effetto della presenza/assenza del bond coat, come evidenziato in Tab. 2. Coerentemente con la densificazione, al crescere del numero di scansioni della torcia aumenta la microdurezza Vickers e diminuisce il tasso di usura per strisciamento del riporto cermet (Fig. 3). Il cambiamento più rilevante è fra i riporti depositati con 2

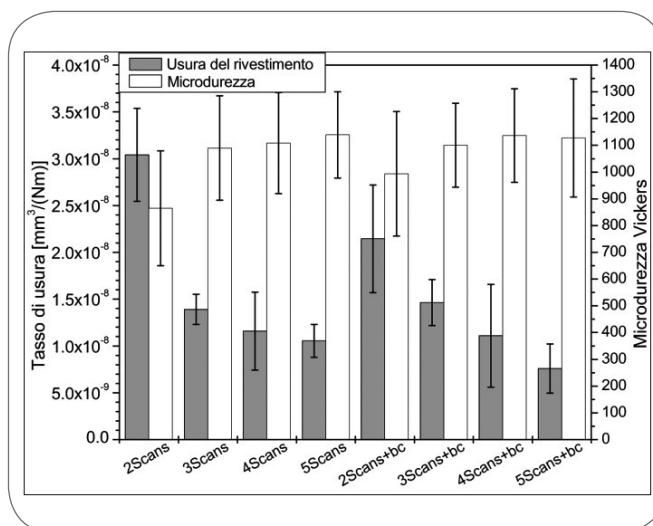


Fig. 3 *Microdurezza Vickers e tasso di usura (dopo test pin-on-disk) dei riporti cermet con e senza bond coat. Vickers microhardness and pin-on-disk wear rates of the cermet coatings with and without bond coat.*

e 3 scansioni della torcia, per i motivi sopra esposti. L'effetto della presenza o assenza del bond coat è molto meno rilevante di quello del numero di scansioni della torcia, ed è percepibile solo per il riporto cermet a 2 scansioni. Il rivestimento cermet depositato con 2 scansioni su bond coat è infatti risultato leggermente più denso di quello depositato sul substrato, poiché il bond coat in Ni limita il fenomeno della penetrazione delle particelle di cermet all'interno del substrato in Al, come precedentemente osservato. La durezza di tutti i rivestimenti, ad eccezione di quelli depositati con 2 scansioni, non ancora sufficientemente densificati, è pari o superiore a 1100HV0.1, valori paragonabili a quelli già riportati in letteratura per riporti cermet a base WC di buona qualità [13,30]. Conseguentemente, il tasso di usura dei rivestimenti depositati con 3 o più scansioni è $\leq 1 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$, valore indicativo di un regime di usura moderata, se paragonato ad altri tassi di usura riportati in letteratura relativamente a rivestimenti in materiale cermet [31-33] o ai valori tipici dei tassi di usura di materiali cermet avanzati massivi (sinterizzati): per questi ultimi, ad esempio, si ritengono moderati i tassi di usura $< 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$ [34]. L'anodizzazione dura subisce, nelle stesse condizioni, un tasso di usura molto più severo, pari a $(8.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$, superiore di diversi ordini di grandezza a tutti i rivestimenti cermet. L'anodizzazione convenzionale sigillata non è in grado di sostenere queste condizioni di usura e viene completamente rimossa dopo circa 1000 m di strisciamento.

Sulle tracce di usura dei riporti prodotti con 2 scansioni della torcia, caratterizzati da minor durezza e maggior difettosità, si notano una moderata microsolcatura abrasiva e limitati fenomeni di frattura fragile (Fig. 4a), mentre su tutti gli altri riporti tali fenomeni sono pressoché assenti (Fig. 4b) e l'usura procede quasi unicamente attraverso la rimozione della matrice metallica fra i grani di WC, il meccanismo di usura tipico dei cermet massivi (ottenuti tramite sinterizzazione) e di quei rivestimenti cermet termospruzzati in cui si è riusciti a mantenere l'alterazione termica dei carburi a livelli moderati [31]. È anche importante notare che nessuno dei rivestimenti cermet qui considerati,

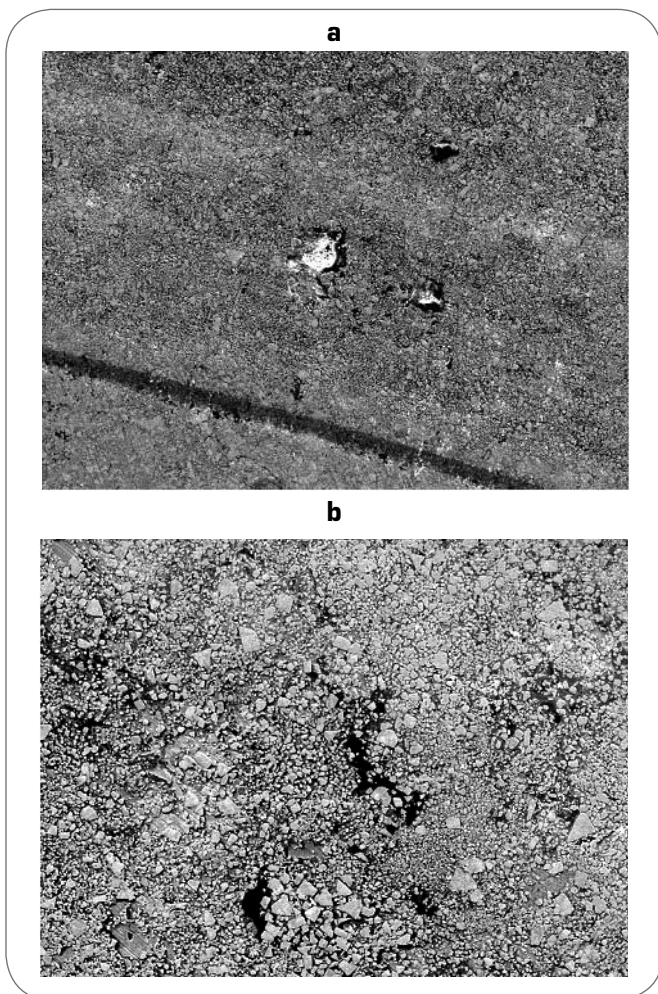


Fig. 4

Micrografie SEM delle tracce di usura per strisciamento sui riporti cermet depositati con 2 scansioni (a) e 4 scansioni (b) della torcia.

SEM micrographs of the sliding wear tracks on the 2 scan (a)- and 4 scan (b)-cermet coatings (no bond coat).

nemmeno i più sottili, mostra alcun segno di delaminazione dal substrato, nonostante i rischi evidenziati nell'introduzione: ciò è da attribuirsi all'eccellente adesione all'interfaccia fra i riporti cermet ed il substrato in lega di Al, come evidenziato dall'analisi FIB (che ha mostrato difettosità all'interno delle particelle non appiattite, ma un'eccellente qualità dell'interfaccia). A conferma di ciò, sono stati eseguiti i test di impatto ciclico: in nessun caso si sono verificati ampi e generalizzati distacchi dei rivestimenti cermet dal substrato, quali quelli mostrati nei riferimenti [35,36]. Il danneggiamento è molto contenuto, sotto forma di cricatura all'interno dell'area di impatto (Fig. 5a); al contrario, gli strati anodizzati, per la loro intrinseca fragilità, mostrano estese delaminazioni (Fig. 5b).

COMPORAMENTO A CORROSIONE

Gli spettri d'impedenza dei rivestimenti cermet sono caratterizzati dalla presenza di due semicerchi parzialmente sovrapposti, come già notato in altri lavori di letteratura [37-40] (Fig. 6a). Tali spettri sono stati quindi modellati con un circuito equivalente

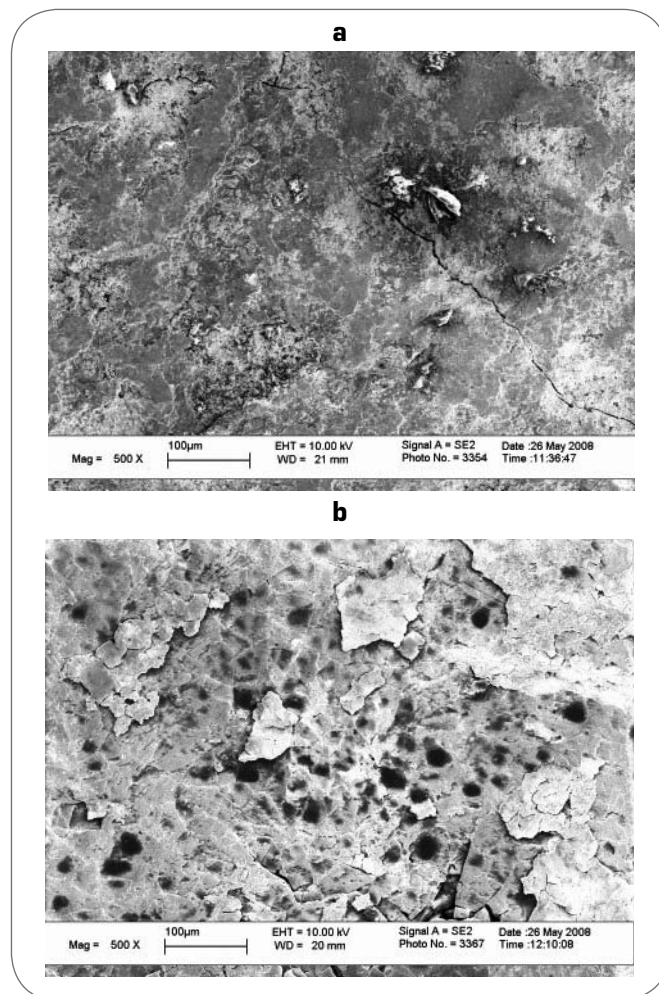


Fig. 5

Micrografia SEM della traccia di impatto ciclico sul riporto cermet depositato con 4 scansioni (a) e sull'anodizzazione dura (b).

SEM micrographs of the 4 scan-cermet coating without bond coat (a) and of the hard anodized layer (b) after cyclic impact testing.

desunto da alcuni di questi lavori [38-40] (Fig. 6b), costituito dalla serie di due paralleli R-C e della resistenza R_{Σ} , che descrive la resistenza non compensata della cella elettrochimica. Il primo gruppo R-C simula il semicerchio ad alte frequenze, rappresentativo delle caratteristiche del rivestimento: la resistenza R_C è la resistenza al passaggio di carica attraverso l'elettrolita che riempie i pori del rivestimento, ed è quindi correlata alla presenza di porosità aperta ed interconnessa nel riporto cermet; la capacità C_C è la capacità del rivestimento i cui pori sono infiltrati dall'elettrolita. Il secondo gruppo R-C modella invece il semicerchio alle basse frequenze, descrittivo della reazione elettrochimica che ha luogo all'interfaccia fra elettrolita ed elettrodo: in questo caso, tale reazione è costituita dal processo di corrosione elettrochimica del substrato, raggiunto dall'elettrolita attraverso la porosità interconnessa del rivestimento [38,40,41]. Pertanto, R_{CT} è la resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia fra l'elettrodo (substrato) e l'elettrolita (la soluzione acquosa di NaCl che ha infiltrato la porosità interconnessa del rivestimento), e C_{DI} è la capacità del doppio strato elettrico formatosi lungo quell'interfaccia. Il circuito descritto in Fig.

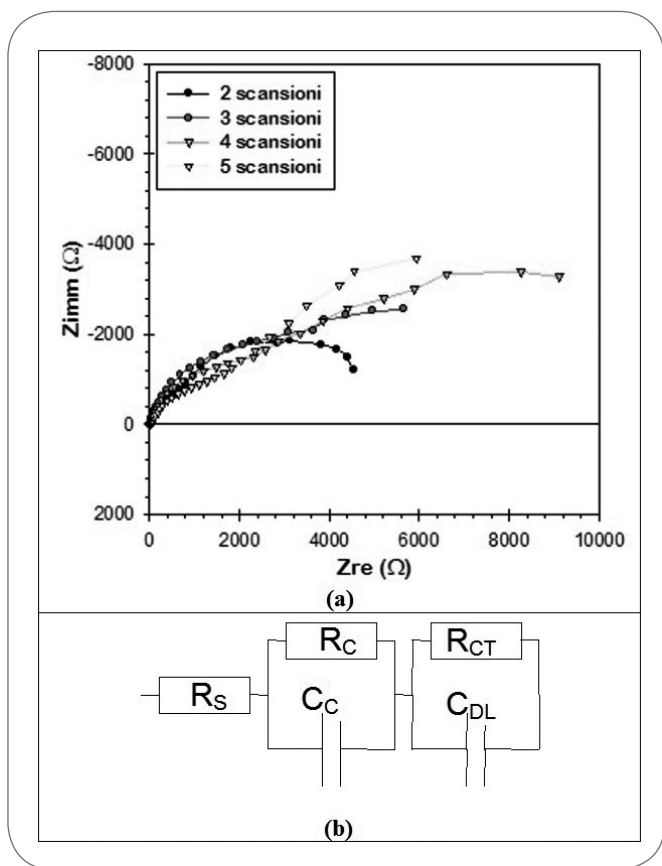


Fig. 6

Spettri di impedenza elettrochimica dei rivestimenti cermet depositati senza bond coat (a) e circuito equivalente utilizzato per la modellazione di tali spettri (b).
Electrochemical impedance spectra of the cermet coatings without bond coat (a), and equivalent circuit employed for spectra fitting (b).

6b viene anche usato per modellare gli spettri di impedenza degli strati anodizzati [41], cosicché è possibile paragonare direttamente i risultati ottenuti sui rivestimenti termospruzzati a quelli sulle anodizzazioni. In questo caso, R_c e C_c descrivono le

caratteristiche dello strato poroso esterno, mentre R_{CT} e C_{DL} descrivono le caratteristiche dello strato barriera, denso, lungo il quale avviene la reazione elettrochimica. Poiché, in molti casi, i processi elettrochimici reali non sono descritti da una singola costante di tempo, la capacità del doppio strato C_{DL} è stata sostituita da un elemento a fase costante Q_{DL} , la cui impedenza è $Z = 1 / (Y_{DL} \cdot (j\omega)^{n_{DL}})$, dove j = unità immaginaria, $\omega = f / (2\pi)$, f = frequenza.

Dagli spettri di impedenza in Fig. 6a, è innanzitutto evidente che il comportamento a corrosione dei campioni con rivestimento HVOF è influenzato sia dalle caratteristiche del rivestimento, sia dalla corrosione del substrato, raggiunto effettivamente dall'elettrolita attraverso le porosità interconnesse; infatti, se il rivestimento non avesse porosità interconnessa, la reazione elettrochimica di corrosione avverrebbe non all'interfaccia col substrato, ma sul rivestimento stesso, intrinsecamente molto più resistente, cosicché dallo spettro sarebbe emerso un comportamento quasi puramente capacitivo, con valori elevatissimi di R_{CT} come evidenziato in letteratura [37]. I risultati ottenuti modellando gli spettri di impedenza con il circuito in Fig. 6b indicano inoltre che le resistenze R_c ed R_{CT} crescono all'aumentare numero di scansioni della torcia (Tab. 3). Un aumento di R_c riflette una diminuzione nella porosità complessiva del rivestimento, che rende più difficile il trasporto di carica attraverso l'elettrolita infiltratosi all'interno dei pori. L'incremento di R_{CT} conferma una diminuzione della porosità interconnessa: la resistenza al trasferimento di carica all'interfaccia col substrato è infatti inversamente proporzionale all'area del substrato effettivamente esposta all'elettrolita [42], dipendente dalla quantità di percorsi interconnessi che collegano la superficie del riporto all'interfaccia col substrato. Ciò è coerente con l'aumento dello spessore e la diminuzione di porosità precedentemente osservati nei riporti cermet all'aumentare del numero di scansioni della torcia. Il più notevole incremento di R_c ed R_{CT} è quello osservato fra il riporto depositato con 2 scansioni e quello depositato con 3 scansioni, in perfetto accordo con tutti i risultati presentati nella sezione precedente. Come già osservato in tale sezione, inoltre, l'effetto del bond coat di Ni è decisamente secondario, sensibile soltanto sui riporti cermet depositati con 2 scansioni, poiché, in tal caso, esso aiuta probabilmente a chiudere una parte dei numerosi percorsi interconnessi che esistono in un rivestimento più poroso e molto sottile come quello depositato con 2 scansioni.

Gli strati anodizzati hanno valori di R_c ed R_{CT} superiori di due o

	R_s (Ω)	R_c (Ω)	C_c (μF)	R_{CT} (Ω)	Y_{DL} (μS * s ^{n_{DL}})	n_{DL}
2 scansioni	15.6	168	518	5520	39.7	0.73
3 scansioni	17.3	995	292	10800	33.1	0.70
4 scansioni	28.5	1180	245	10770	31.2	0.67
5 scansioni	32.2	1308	277	13710	39.3	0.66
2 scansioni+b.c.	21.8	658	204	11285	47.2	0.73
3 scansioni+b.c.	24.2	861	231	11900	35	0.66
4 scansioni+b.c.	33.7	1107	241	12890	55.7	0.72
5 scansioni+b.c.	32.2	1340	300	12405	22.9	0.66
Anod. dura	25.0	$1.184 \cdot 10^5$	$3.63 \cdot 10^{-2}$	$1.44 \cdot 10^{11}$	$1.38 \cdot 10^{-4}$	0.67
Anod. convenz.	30.2	$1.025 \cdot 10^6$	$7.80 \cdot 10^{-3}$	$9.03 \cdot 10^6$	$1.22 \cdot 10^{-4}$	0.80

Tab. 3

Risultati ottenuti dalla modellazione degli spettri di impedenza elettrochimica.
Results of electrochemical impedance spectra fitting.

	OCP	OCP - 100 mV	OCP + 100 mV
R_s (Ω)	28.5	21.5	17.2
R_c (Ω)	1180	1093	1183
C_c (μF)	245	235	213
R_{CT} (Ω)	10770	8760	6180
Y_{DL} ($\mu S * s^{n_{DL}}$)	31.2	11.3	6.84
n_{DL}	0.67	0.59	0.58

Tab. 4

Risultati della modellazione degli spettri di impedenza elettrochimica ottenuti sul rivestimento cermet depositato con 4 scansioni della torcia (senza bond coat), con sovratensioni pari a 0 mV, -100mV e +100mV vs. OCP.

Results obtained by fitting the electrochemical impedance spectra acquired on the 4-scan coating (no bond coat) by applying baseline overpotentials of 0 mV, -100 mV and + 100 mV vs. OCP.

più ordini di grandezza rispetto ai rivestimenti cermet (Tab. 3), indice di una protettività molto maggiore contro la corrosione. In particolare, lo strato ottenuto per anodizzazione dura ha valori elevatissimi di R_{CT} grazie alla notevole densità dello strato barriera prodotto nel processo a bassa temperatura, mentre lo strato ottenuto col processo standard e successivamente sigillato ha minor R_{CT} (strato barriera più sottile) ma maggior R_{CT} prova dell'efficacia del trattamento di sigillatura.

Per verificare la corretta identificazione del significato fisico degli elementi del circuito equivalente in Fig. 6b, sono stati eseguite due prove aggiuntive di spettroscopia di impedenza elettrochimica sul rivestimento cermet depositato con 4 scansioni della torcia (senza bond coat), applicando una sovratensione di base di +100 mV vs. OCP (polarizzazione anodica) e -100 mV vs. OCP (polarizzazione catodica), rispettivamente. Seguendo l'interpretazione del significato fisico degli elementi del circuito equivalente fornita in precedenza, R_c e C_c non dovrebbero risentire significativamente della polarizzazione anodica o catodica imposta all'elettrodo di lavoro, poiché non riflettono processi elettrochimici ma descrivono semplicemente la natura del rivestimento (spessore e porosità), mentre R_{CT} , Y_{DL} and n_{DL} dovrebbero esserne sensibilmente alterati, perché dipendono dalle reazioni elettrochimiche di corrosione, profondamente influenzate dall'applicazione di una sovratensione di base. I risultati sperimentali appaiono in ottimo accordo con questa interpretazione (Tab. 4) e la confermano.

Il monitoraggio del potenziale di circuito aperto (OCP) consente di seguire l'evoluzione del processo corrosivo su tempi più lunghi (1 settimana). Nel caso dei rivestimenti cermet, il potenziale di circuito aperto dipende primariamente dal rapporto fra la superficie anodica, cioè la superficie del substrato raggiunta dall'elettrolita infiltratosi nelle porosità interconnesse del riporto, e la superficie catodica, cioè il riporto stesso (molto più nobile del substrato), come indicato in letteratura [37]: tanto minore è l'area anodica esposta, tanto maggiore è tale potenziale. All'inizio della prova, tutti i rivestimenti cermet sono rapidamente infiltrati dall'elettrolita e i valori di OCP si collocano nell'intervallo [-400 mV; -450 mV] (Fig. 7a). È comunque possibile notare, che, all'interno di questo intervallo, il potenziale raggiunto inizialmente dal sistema è maggiore per i riporti più spessi (maggiore numero di scansioni della torcia), coerentemente con la loro minor porosità interconnessa, desunta dagli spettri di impedenza elettrochimica. Se non esistesse percorsi interconnessi fra la superficie del rivestimento ed

il substrato, il potenziale di circuito aperto dipenderebbe dalle sole caratteristiche elettrochimiche del rivestimento e sarebbe decisamente più nobile [37]. Proseguendo la prova, il potenziale di circuito aperto dei rivestimenti cermet più spessi (4 e 5 scansioni), depositati senza bond coat, tende a crescere leggermente, fino a valori di circa -300 mV (Fig. 7a). Probabilmente, durante la prova, i prodotti della corrosione del substrato ostruiscono progressivamente le porosità interconnesse, costituite spesso da canali di piccolissime dimensioni (minuti difetti interlamellari, ecc...), riducendo quindi progressivamente l'estensione della superficie anodica. La comparsa di bolle di gas sulla superficie del rivestimento durante la prova (Fig. 7d) può confermare che quest'ultimo agisce come catodo, mentre il substrato viene disciolto anodicamente: tali bolle sono presumibilmente H_2 , sviluppato dal processo catodico che ha luogo sul rivestimento. Precedenti studi di letteratura hanno infatti indicato l'evoluzione di

H_2 , piuttosto che la riduzione dell' O_2 , come processo catodico più probabile su sistemi con riporti cermet [38]; inoltre, le curve di polarizzazione catodica dei rivestimenti WC-CoCr riportate in letteratura suggeriscono l'esistenza di un processo catodico sotto controllo elettrochimico (come l'evoluzione di H_2) piuttosto che sotto controllo diffusivo (come la riduzione dell' O_2).

Il potenziale di circuito aperto dei rivestimenti cermet più sottili (2 e 3 scansioni), subisce invece, dopo qualche tempo, un repentino calo (Fig. 7a), avvicinandosi al potenziale della lega di Al non rivestita. Contemporaneamente, aree coperte da prodotti di corrosione di colore bianco compaiono sulla superficie del rivestimento e il numero di bolle di gas aumenta decisamente (Fig. 7c), suggerendo un'accelerazione del processo catodico e quindi dell'intero processo corrosivo. Come già osservato dagli spettri di impedenza elettrochimica, i rivestimenti più sottili hanno maggior porosità interconnessa; inoltre, la superficie del substrato è molto irregolare a causa sia della sabbatura, sia dell'impatto delle particelle cermet; infine, la natura stocastica dei processi di termospruzzatura può determinare la presenza di alcune aree maggiormente difettose, distribuite casualmente nel rivestimento (come già osservato in letteratura [21]). Per tutti questi fattori, è possibile che nei rivestimenti cermet, ed in particolare in quelli più sottili, vi siano alcuni punti difettivi ben definiti in cui l'elettrolita può raggiungere il substrato con particolare facilità e corroderlo più severamente che altrove, sviluppando una grande quantità di prodotti di corrosione all'interfaccia, tale da provocare il distacco locale del rivestimento. Quando ciò avviene, l'estensione dell'area anodica aumenta moltissimo ed il processo corrosivo accelera ulteriormente. L'aumento dell'area anodica e la perdita del rivestimento tendono a far coincidere il potenziale di circuito aperto con quello della lega non rivestita (Fig. 7a); la presenza di una vasta area anodica completamente scoperta, circondata da aree rivestite (catodiche), rende inoltre il processo di corrosione più veloce di quello sulla lega non rivestita: l'analisi chimica della soluzione al termine della prova indica un rilascio di Al di 187 $\mu g/cm^2$ da parte del sistema con rivestimento cermet depositato con 2 scansioni, mentre tale rilascio è di soli 27 $\mu g/cm^2$ dalla lega non rivestita. Il sistema con riporto depositato con 3 scansioni rilascia 23 $\mu g/cm^2$, poiché il distacco del rivestimento si verifica solo verso la fine del periodo di prova. Nei sistemi con rivestimenti depositati con 4 e 5 scansioni, dove tale fenomeno di distacco del rivestimento non si verifica, il rilascio di Al è di circa 10 $\mu g/cm^2$.

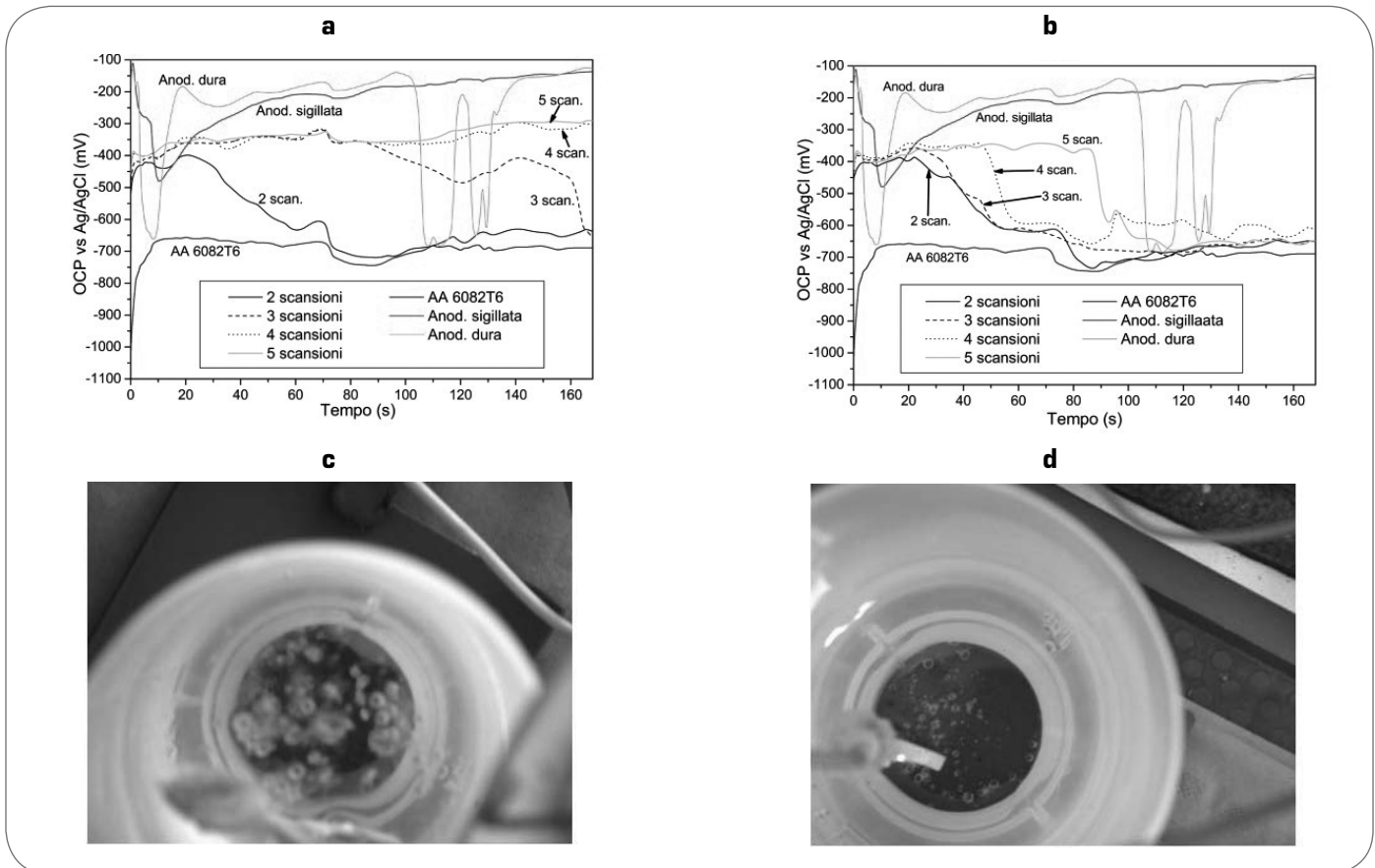


Fig. 7

Evoluzione del potenziale di circuito aperto dei rivestimenti cermet senza (a) e con bond coat (b), confrontati con gli strati anodizzati e con la lega non rivestita. Fotografie digitali dei rivestimenti cermet depositati con 2 (c) e 5 (d) scansioni senza bond coat, dopo 7 giorni.

OCP evolution of the cermet coatings without (a) and with (b) bond coat, compared to those of anodised layers and of the uncoated substrate. digital photographs of the 2-scan (c) and 5-scan (d) cermet coatings without bond coat after 7 days.

Nei sistemi con bond coat (Fig. 7b), gli andamenti sono simili ma, in questo caso, anche i rivestimenti depositati con 4 e 5 scansioni esibiscono la repentina caduta di potenziale con formazione di una singola area di distacco. È possibile che, per motivi casuali legati alla summenzionata natura stocastica del processo di termospruzzatura, una singola posizione difettiva fosse presente all'interno dell'area di prova in questi rivestimenti, oppure è possibile ipotizzare che il bond coat in Ni, anch'esso più nobile del substrato in Al, renda più severi gli effetti galvanici all'interfaccia, accelerando l'accumulo di prodotti di corrosione e facilitando il distacco locale del rivestimento. Gli strati anodizzati appaiono molto più protettivi dei rivestimenti cermet (Fig. 7a,b), coerentemente con i risultati delle prove di spettroscopia di impedenza elettrochimica. In particolare, il potenziale di circuito aperto dello strato anodizzato sigillato raggiunge, dopo un transitorio iniziale, un valore particolarmente elevato di -140 mV. Quello dell'anodizzazione dura, invece, subisce alcune amplissime oscillazioni, diminuendo in taluni casi fino al valore del potenziale della lega non rivestita, ma anch'esso raggiunge infine un valore di circa -140 mV. È possibile che nello strato esterno dell'anodizzazione dura, che, pur prodotta a bassa temperatura, non è stata sottoposta ad alcun trattamento di sigillatura, sia presente una porosità leggermente superiore a quella dell'anodizzazione convenzionale sigillata (come confermato dal minor valore di R_c della

prima rispetto alla seconda): essa consente una moderata penetrazione dell'elettrolita fino a raggiungere lo strato barriera. Quest'ultimo, pur essendo molto denso (si vedano i risultati della spettroscopia di impedenza elettrochimica in Tab. 3), è comunque piuttosto sottile e, in alcuni punti, può essere attaccato e danneggiato dalla soluzione corrosiva, provocando così la locale corrosione del substrato. Poiché gli strati anodizzati, a differenza dei rivestimenti cermet, sono isolanti, essi non producono effetti galvanici, quindi non si verifica un'accelerazione della corrosione nei punti in cui il substrato è raggiunto dall'elettrolita; al contrario, i prodotti di corrosione riprecipitano probabilmente all'interno delle porosità, richiudendole e ripristinando un valore di potenziale molto elevato (-140 mV). Il rilascio di Al da entrambi gli strati anodizzati è di $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, cioè la metà di quello dai sistemi con rivestimenti cermet più spessi, a conferma della maggior protettività del trattamento di anodizzazione. È anche da osservare che parte dell'Al nella soluzione può provenire dallo strato anodizzato stesso, non dalla dissoluzione del substrato: quest'ultimo contributo potrebbe quindi essere inferiore a $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

CONCLUSIONI

Rivestimenti in materiale cermet WC-CoCr sono stati depositati su piastre in lega di alluminio AA 6082T6 tramite ter-

mospruzzatura HVOF; il loro spessore è stato fatto variare nell'intervallo 50 μm – 150 μm eseguendo un diverso numero di scansioni della torcia. Tale variazione ha un notevolissimo effetto su tutte le caratteristiche del riporto; infatti, aumentando il numero di scansioni della torcia, aumentano la densità, la microdurezza e la resistenza ad usura per strisciamento. Le variazioni più rilevanti si verificano passando da 2 a 3 scansioni della torcia. L'analisi FIB ha evidenziato che le singole particelle di WC-CoCr spruzzate sul substrato in Al contengono al loro interno piccole difettosità perché il loro appiattimento è limitato dall'ampia deformazione plastica del substrato stesso. Ciò spiega perché, durante le prime scansioni della torcia, vengano prodotti strati più porosi. Eseguendo nuove scansioni, la porosità diminuisce progressivamente sia perché l'impatto delle nuove particelle densifica, tramite pallinatura, gli strati sottostanti, sia perché le nuove particelle, impattando su una superficie molto più dura (gli strati di WC-CoCr pre-esistenti), appiattiscono molto più efficientemente. A tale diminuzione si accompagna un miglioramento di tutte le caratteristiche meccaniche e tribologiche.

Le particelle di WC-CoCr, deformando il substrato in Al all'impatto, mantengono al loro interno una certa difettosità ma sviluppano un'eccellente adesione, testimoniata dall'assenza di ampi fenomeni di delaminazione durante le prove di impatto ciclico.

All'aumentare del numero di passate, i riporti cermet più densi e spessi proteggono sempre più efficacemente il substrato contro la corrosione. Nei rivestimenti più sottili vi sono infatti numerose porosità interconnesse; inoltre esiste una maggior probabilità di trovare, al loro interno, punti particolarmente difettosi, che permettono agli agenti corrosivi di attaccare severamente il substrato. Poiché i rivestimenti cermet sono più nobili della lega di Al, questo attacco severo produce una corrosione addirittura più veloce di quella dell'Al non ricoperto. I rivestimenti più spessi contengono meno porosità interconnesse ed è meno probabile la presenza di aree particolarmente difettive. Tuttavia, nell'intervallo di spessori esaminati, non è possibile eliminare completamente la presenza di porosità interconnesse, per cui un certo grado di attacco corrosivo ai danni del substrato si verifica sempre.

La presenza di un sottile bond coat in Ni non produce effetti rilevanti, se non un modesto aumento della densità, durezza e resistenza ad usura del rivestimento cermet depositato con 2 scansioni. tuttavia, l'effetto del numero di scansioni è decisamente prevalente. La resistenza a corrosione non sembra migliorata dal sottile bond coat, è anzi possibile che esso la peggiori.

Confrontati con diverse tipologie di strati anodizzati, i riporti in WC-CoCr depositati per termospruzzatura HVOF risultano avere caratteristiche tecniche profondamente differenti: sono molto più resistenti ad usura (il tasso di usura per strisciamento dei riporti cermet è, in tutti i casi, più basso di diversi ordini di grandezza) ma decisamente meno protettivi contro la corrosione (la differenza fra i risultati dei test di spettroscopia di impedenza elettrochimica, ad esempio, è di diversi ordini di grandezza a favore degli strati anodizzati). È quindi presumibile che queste due tipologie di ricoprimento possano avere campi di applicazione abbastanza differenti, a seconda del prevalere di sollecitazioni di usura o di corrosione.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori desiderano ringraziare il Dr. Roberto Giovanardi per il prezioso aiuto nell'esecuzione delle prove di corro-

sione e Dr.ssa Maria Cannio per le analisi chimiche ICP. Un sentito ringraziamento anche al dott. Fabio Pighetti Martini e all'Ing. Andrea Bassani per il contributo all'attività sperimentale. Si ringrazia inoltre il Dr. Giancarlo Gazzadi (Dipartimento di Fisica, Università di Modena e Reggio Emilia) per l'assistenza nelle analisi FIB ed il sig. Gadda (Mochem s.r.l., Modena) per aver fornito i campioni anodizzati. Il lavoro è stato co-finanziato dal progetto PRRIIT (Regione Emilia-Romagna), Net-Lab "SUPerfici & Rivestimenti per la Meccanica Avanzata e la Nanomeccanica" (SUP&RMAN).

BIBLIOGRAFIA

- 1] M.F. ASHBY, Y.J.M. BRÉCHET, D. CEBON and L. SALVO, *Mater. Des.* 25 (2004) p.51.
- 2] J.A. PICAS, T.A. FORN, R. RILLA and E. MARTÍN, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) p.1178.
- 3] G.J. GIBBONS and R.G. HANSELL, *J. Thermal Spray Technol.* 15 (2006) p.340.
- 4] B. WIELAGE, A. WANK, H. POKHMURSKA, T. GRUND, C. RUPPRECHT, G. REISEL and E. FRIESEN, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) p.2032.
- 5] G.W. STACHOWIAK and A.W. BATCHELOR, *Engineering Tribology – Second Edition*. Butterworth-Heinemann, Boston, USA (2001) p.483.
- 6] H. TAKAHASHI, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection – ASM Handbook Vol. 13A*. ASM International, Materials Park, OH, USA (2003), p.736.
- 7] P.G. SHEASBY and R. PINNER, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys*. ASM International, Materials Park, OH, USA and Finishing Publications Ltd., Stevenage, UK (2001).
- 8] I. TSANGARAKI-KAPLANOGLU, S. THEOHARI, T. DIMOGERONTAKIS, Y.-M. WANG, H.-H. KUO and S. KIA, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) p.2634.
- 9] D.E. CRAWMER, *Handbook of Thermal spray Technology*, ed. J.R. Davis. ASM International, Materials Park, OH, USA (2004), p.54.
- 10] P. FAUCHAIS, A. VARDELLE and B. DUSSOUBS, *J. Thermal Spray Technol.* 10 (2001) p.44.
- 11] H. HERMAN, S. SAMPATH and R. MCCUNE, *Thermal-Spray Processing of Materials*, ed. S. Sampath and R. McCune. *MRS Bulletin – July 2000*, p.17.
- 12] C.C. BERNDT, *Handbook of Thermal Spray Technology*, ed. J.R. Davis. ASM International, Materials Park, OH, USA, (2004), p.142.
- 13] A. WANK, B. WIELAGE, H. POKHMURSKA, E. FRIESEN and G. REISEL, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) p.1975.
- 14] G. BOLELLI, V. CANNILLO, L. LUSVARGHI and S. RICCO, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) p.2995.
- 15] D.W. WHEELER and R.J.K. WOOD, *Wear* 258 (2005) p.526.
- 16] B. SARTWELL, K. LEGG and J. SAUER, *Validation of WC/Co HVOF Thermal Spray Coatings as a Replacement for Hard Chrome Plating On Aircraft Landing Gear*, U.S. Department of Defense Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP) and Joint Group on Pollution Prevention (JG-PP) joint test report, prepared by U.S. Hard Chrome Alternatives Team (HCAT), 21 November 2002.
- 17] M. WATANABE, A. OWADA, S. KURODA and Y. GOTOH, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) p.619.
- 18] G. BOLELLI, R. GIOVANARDI, L. LUSVARGHI and T. MANFREDINI, *Corros. Sci.* 48 (2006) p.3375.
- 19] V.A.D. SOUZA and A. NEVILLE, *Wear* 259 (2005) p.171.

- 20] V.A.D. SOUZA and A. NEVILLE, *J. Thermal Spray Technol.* 15 (2006) p.106.
- 21] M. PARCO, L. ZHAO, J. ZWICK, K. BOBZIN and E. LUGSCHEIDER, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) p.3269.
- 22] J.E. GRAY and B. LUAN, *J. Alloys and Compounds* 336 (2002) p.88.
- 23] A.C. FISHER-CRIPPS, B.R. LAWN, A. PAJARES and L. WEI, *J. Amer. Ceram. Soc.* 79 (1996) p.2619.
- 24] K. HOLMBERG, A. LAUKKANEN, H. RONKAINEN, K. WALLIN, S. VARJUS and J. KOSKINEN, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) p.3810.
- 25] W. TROMPETTER, M. HYLAND, D. MCGROUTHER, P. MUNROE and A. MARKWITZ, *J. Thermal Spray Technol.* 15 (2006) p.663.
- 26] Y.-Y. WANG, C.-J. LI and A. OHMORI, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) p.2923.
- 27] D.A. STEWART, P.H. SHIPWAY and D.G. MCCARTNEY, *Wear* 225–229 (1999) p.789.
- 28] S. KURODA, Y. TASHIRO, H. YUMOTO, S. TAIRA, H. FUKANUMA and S. TOBE, *J. Thermal Spray Technol.* 10 (2001) p.367.
- 29] P. BANSAL, P.H. SHIPWAY and S.B. LEEN, *J. Thermal Spray Technol.* 15 (2006) p.570.
- 30] J. BARBER, B.G. MELLOR and R.J.K. WOOD, *Wear* 259 (2005) p.125.
- 31] Q. YANG, T. SENDA and A. OHMORI, *Wear* 254 (2003) p.23.
- 32] Q. YANG, T. SENDA and A. HIROSE, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) p.4208.
- 33] H. DU, C. SUN, W. HUA, T. WANG, J. GONG, X. JIANG and S.W. LEE, *Mater. Sci. Eng. A* 445–446 (2007) p.122.
- 34] K. KATO and K. ADACHI, *Wear* 253 (2002) p.1097.
- 35] X.Q. MA, J. ROTH, D.W. GANDY and G.J. FREDERICK, *J. Thermal Spray Technol.* 15 (2006) p.670.
- 36] M. HADAD, M. HOCKAUF, L.W. MEYER, G. MAROT, J. LESAGE, R. HITZEK and S. SIEGMANN, *Proceedings of the 3emes RIPT Congress*, ed. L. Pawlowski, 6-7/12/2007, Lille, France, *Proceedings CD*.
- 37] A. COLLAZO, X.R. NÓVOA and C. PÉREZ, *Electrochim. Acta* 44 (1999) p.4289.
- 38] P.H. SUEGAMA, C.S. FUGIVARA, A.V. BENEDETTI, J.M. GUILMANY, J. FERNÁNDEZ and J. DELGADO, *Electrochim. Acta* 49 (2004) p.627.
- 39] J.M. GUILMANY, J. FERNÁNDEZ, J. DELGADO, A.V. BENEDETTI and F. CLIMENT, *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002) p.107.
- 40] P.H. SUEGAMA, N. ESPALLARGAS, J.M. GUILMANY, J. FERNÁNDEZ and A.V. BENEDETTI, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) p.B434.
- 41] F. MANSFELD, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection – ASM Handbook Vol. 13A*. ASM International, Materials Park, OH, USA (2003), p.446.
- 42] G. ANTOU, G. MONTAVON, F. HLAWKA, A. CORNET and C. CODDET, *J. Thermal Spray Technol.* 15 (2006) p.765.

ABSTRACT

EFFECT OF THE THICKNESS OF THE WEAR AND CORROSION RESISTANCE OF WC-CO-CR COATINGS DEPOSITED ONTO AL ALLOY BY HVOF-SPRAYING

Keywords: high-velocity oxygen-fuel (HVOF) spraying, cermet coatings, ball-on-disk wear test, corrosion resistance, cyclic impact test

The development of protective coatings onto light alloys (like Al alloys) is a subject of considerable technological interest, because these alloys, which are enjoying an increasingly large industrial diffusion, possess poor tribological characteristics. WC-based cermet coatings deposited by High Velocity Oxygen-Fuel (HVOF) flame spraying are particularly promising as anti-wear coatings, thanks to their excellent tribological properties, coupled with a good corrosion resistance.

This work therefore aims to evaluate the effect of the thickness on the wear and corrosion behaviour of HVOF-sprayed WC-10%Co-4%Cr coatings, deposited onto AA 6082T6 plates using a kerosene-fuelled torch: four coatings having different thicknesses were produced by performing different number of torch scans (from 2 to 5). Decreasing the coating's thickness may indeed be desirable in order to reduce production costs (shorter production times, lower consumptions of gas and powder), but thinner coatings may have technical problems, like interconnected porosity and tendency to delamination under contact loading. The effect of a thin Ni bond coat, deposited with a single HVOF torch pass, was also evaluated. The performances of the cermet coatings were also compared to those of state-of-the-art anodized layers, grown onto the same plates.

Apart from an obvious increase in the coating's thickness, a larger number of torch scans also results in lower porosity and higher microhardness. These effects are probably due to two concurrent phenomena. On the one hand, SEM+FIB combined analysis reveals that the semi-solid WC-CoCr particles penetrate into the soft surface of the Al, so that they cannot spread

completely and they retain small pores, thus explaining the lower density of the coatings deposited with few torch scans. The impingement of new particles during subsequent torch scans probably produces a peening effect, densifying the previously-deposited layers and reducing the overall porosity. On the other hand, the splat formation mechanism changes when the coating thickness increases, because the previously-deposited coating layers do not deform extensively upon impact of new impinging particles, so that the latter are free to spread, resulting in less porous layers. Obviously, the effects of both phenomena (peening of underlying layers and modified splat formation mechanism) are particularly remarkable when the number of torch scans is low; the largest changes in porosity and hardness indeed occur when the number of scans increases from 2 to 3.

Consequently, the resistance of the coatings against sliding wear (tested by ball-on-disk tribometry using sintered WC-6%Co spheres as counterparts) and against cyclic impact (1000 impacts of a 39 mm-diameter tool steel ball) also increase when the number of torch scans increases, the most significant variation occurring between 2 and 3 scans. More specifically, impact damage consists in some transverse cracks and some near-surface delaminations, whereas no sign of delamination along the coating/substrate interface could ever be found, even for the thinnest coating, thus testifying to an excellent adhesion strength. The wear and impact resistances exhibited by the cermet coatings far surpassed the performance of anodized layers.

The corrosion resistance (evaluated by impedance spectroscopy and free corrosion tests in contact with a 3.5wt.% NaCl aqueous solution) also improves as the number of scans increases, because the denser and thicker coatings clearly possess less interconnected porosity. Cermet coatings are, however, much less protective against corrosion than anodized layers: interconnected pores in the cermet layers are particularly dangerous because of the much less noble nature of the substrate, leading to accelerated corrosion of the latter once exposed to the corrosive medium.

As a final remark, the addition of a thin Ni bond coat produces only minor effects on the wear and corrosion resistance of the cermet layers.